

ROOM TEMPERATURE CURING COMPOSITIONS**Publication number:** JP52073998**Publication date:** 1977-06-21**Inventor:** ISAYAMA KATSUHIKO; FUKAZAWA YUKIO;
KAWAKUBO FUMIO; TAKAMATSU OSAMU;
YONEZAWA KAZUYA**Applicant:** KANEGAFUCHI CHEMICAL IND**Classification:****- international:** C08L71/02; C08G65/00; C08G65/32; C08G77/04;
C08L71/00; C09D5/34; C09K3/10; C09K3/12;
C08G65/00; C08G77/00; C08L71/00; C09D5/34;
C09K3/10; C09K3/12; (IPC1-7): C08G65/32;
C08G77/04; C08L71/02**- European:****Application number:** JP19750150955 19751216**Priority number(s):** JP19750150955 19751216**Report a data error here****Abstract of JP52073998**

PURPOSE:Room temperature curing compositions with good storage stability, convertible into rubber-like materials in contact with water, which contain a specific polyether having hydrolyzable silicon-containing functional groups at its terminals as an effective component.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



特 許 願

(4,000円)
特許料

昭和 50 年 12 月 16 日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

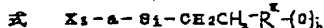
1. 発明の名称 シンセティックな室温硬化性組成物
2. 発明者
住 所 兵庫県神戸市垂水区本多門5丁目1番地
氏 名 イサヤマ カツ ヒコ 162の304
氏 名 鎌 山 克 彦 (他4名)
3. 特許出願人
郵便番号 530
住 所 大阪市北区中津3丁目3番地
名 称 (094) 鐘淵化学工業株式会社
代表取締役 大 澤 孝
4. 添附書類の目録
(1) 明細書 1 通
(2) 願書副本 1 通



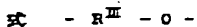
明細書の作付(内容に変更なし)
明 細 書

1. 発明の名称
室温硬化性組成物
2. 特許請求の範囲

R^a



(ここで R^I はアルキル基およびアリール基より選ばれる炭素数1~12の1価の炭化水素基; R^{II} は式、-R^I-, 又は-R^I-O-R^{II}-(式中 R^I、R^{II} は炭素数1~20の2価の炭化水素基)で示される2価の有機基から選ばれる基; Xはハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基およびメルカプト基より選ばれる基; aは0、1又は2の整数、bは0又は1の整数である)で示されるシリルエーテル基を少なくとも1つの末端に有し、主鎖が本質的に



(ここで、R^{III} は炭素数が2~4である2価

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 52-73998

③公開日 昭52.(1977) 6.21

②特願昭 50-150955

②出願日 昭50.(1975) 12.16

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号 6958 45

7133 45
7133 45
7133 45

⑤2日本分類

265H1
265H02
255D61
265L1

⑤1 Int. Cl²

C08G 65/32A
C08L 71/02
C08G 77/04

識別
記号

のアルキレン基)で示される化学的に結合された繰返し単位を含み、分子量が500~15,000である新規なポリエーテルを有効成分として含有する室温硬化性組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は水分に触れるとゴム状物質へと常温硬化しうるシリルエーテル基末端ポリエーテルの組成物に関する。

常温硬化性密封剤組成物としては、代表的には既にポリサルファイド系、ウレタン系およびシリコン系の3種類が市場に提供されているがこれらはまだ多くの問題点を有している。例えばポリサルファイド系に関しては、硬化剤として毒性の強い、酸化鉛を使用せねばならない点、白色配合物が困難である点、ポリマー粘度が高いため充填剤の種類と量に制限がある点、熱により硬化が進み著しく伸びが低下する点、2液配合物しかつくれない点など多くの問題が残されている。又ウレタン系に関しては耐熱性が悪く70℃以上の温度では分解し使用出来ない点、

ガラス面に対する接着性が紫外線照射により著しく悪化する点、硬化時に発泡をおこす点、湿潤面への接着性が劣る点、保存安定性が悪いので1液配合物が困難であり、2液配合物しか作れない点などの問題がある。シリコン系に関してはポリマーが特殊であるために非常に高価格となり用途が大きく制限されるという問題がある。

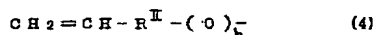
本発明者らは、高性能でありかつ安価である室温硬化性組成物が得られないかどうかにつき、種々検討を進めた結果、末端に加水分解性珪素官能基をもつ特定のかつ新規なポリエーテル又はこのポリエーテルに無機充填剤可塑剤などを添加した組成物が目的に合致する事を見出し本発明に到達した。

すなわち本発明は



(ここで R^{I} はアルキル基およびアリール基より選ばれる炭素数1~12の1価の炭化水素

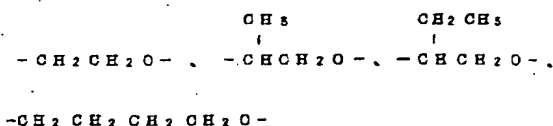
の水素化珪素化合物と式



の末端オレフィンエーテル基を有するポリエーテルとの間で白金系触媒を用いて付加反応をさせる事により基本的には製造される。

本発明で使用するポリエーテルは本質的に式(2)で示される化学的に結合した構造単位からなっている。このポリエーテルは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブテンオキシド、テトラヒドロフランなどを原料物質としてカチオン重合、アニオン重合の方法を用いて製造される。式(2)で示される化学的に結合された構造単位には、

例えば



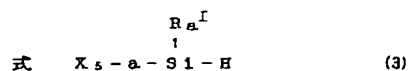
などが具体的に挙げられる。ポリエーテルとしては、これら構造単位が1種類だけで結合されるだけでなく、2種類以上の構造単位が混合さ

基; R^{II} は式 $-\text{R}^{\text{I}}-$ 、又は $-\text{R}^{\text{I}}-\text{O}-\text{R}^{\text{I}}-$ (式中 R^{I} 、 R^{II} は炭素数1~20の2価の炭化水素基)で示される2価の有機基から選ばれる基; X はハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、およびメルカプト基より選ばれる基; a は0、1又は2の整数、 b は0、又は1の整数である)で示されるシリルエーテル基を少なくとも1つの末端に有し、主鎖が本質的に



(ここで、 R^{III} は炭素数が2~4である2価のアルキレン基)で示される化学的に結合された繰り返し単位を含み、分子量が500~15,000である新規なポリエーテルを有効成分として含有する室温硬化性組成物である。

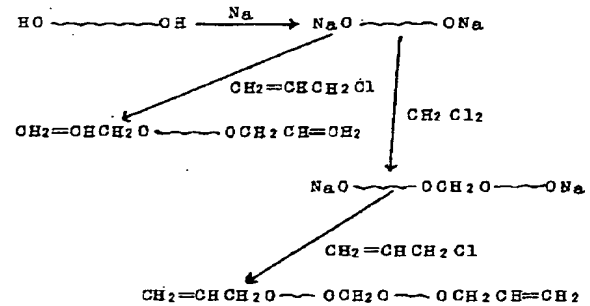
(1)式で示される末端シリルエーテル基を有するポリエーテルは



れた形で結合されていてもよいが、特にプロピレンオキシドを原料物質として製造されるポリエーテルが好ましい。分子量は、500~15,000の任意のものが使用できるが、好ましくは、3,000~12,000の分子量を有するポリエーテルが使用される。式(4)で示される末端オレフィンエーテル基を有するポリエーテルは最終的には、式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}^{\text{II}}-\text{Y}$ (5)を有する有機ハロゲン化合物をポリエーテルと反応させる事により製造される。例えば、具体的には以下の製造法が挙げられる。

(a) ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどの如きポリオキシアルキレンポリオール末端ヒドロキシ基をNa、Kの如きアルカリ金属; NaHの如き金属水素化合物; NaOCH₃の如き金属アルコキシド; 苛性ソーダ、苛性カリの如き苛性アルカリなどと反応させる事によりアルコキシド基に変え、しかる後式(6)で示される有機ハロゲン化合物と反応させる事

のように図示される。



(b) 苛性ソーダ、苛性カリの如き苛性アルカリを触媒に用い、アリルアルコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパンなどの如きアルコール類の存在下にてエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどの如きアルキレンオキシドを重合させる。通常苛性アルカリはアルキレンオキシドに対し、0.1～1wt.%使用し、重合温度は、80～160℃が使用される。このようにして、得られる重合体の末端に

により、末端にオレフィンエーテル基を有するポリエーテルを得る方法である。この上述した方法では、出発原料として使用したポリオキシアルキレングリコールとほぼ同じ分子量をもつポリエーテルが得られてくるが、より高分子量のポリエーテルを得たい場合には、式(5)の有機ハロゲン化合物と反応させる前に、塩化メチレン、ビス(クロロメチル)ベンゼン、ビス(クロロメチル)エーテルなどの如き、1分子中にハロゲンを2個以上含む有機ハロゲン化合物と反応させれば、分子量を増大させる事ができ、その後最終的に式(5)の有機ハロゲン化合物と反応させれば、高分子量でかつ末端にオレフィンエーテル基を有するポリエーテルを得る事が出来る。

上述の反応で、末端ヒドロキシ基をアルコキシド基に変える試薬としてNa金属、式(5)の有機ハロゲン化合物としてアリルクロライド、1分子中にハロゲンを2個以上含む有機ハロゲン化合物として塩化メチレンを使用した場合以下

は、オレフィンエーテル基が一部導入されているが、まだ大部分はヒドロキシ末端基である。該ヒドロキシ末端基を(a)で示される方法にてアルコキシド基に変え、続いて式(5)の有機ハロゲン化合物と反応させて、末端をオレフィンエーテル基とする方法である。

塩化メチレンの如き、1分子中にハロゲンを2個以上含む有機ハロゲン化合物を(a)の場合と同様に使用すれば更に高分子量のポリエーテルを得ることももちろん可能である。

(c) 苛性カリを触媒に用い、アリルアルコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパンなどの如きアルコール類の存在下にてプロピレンオキシドなどの如きアルキレンオキシドを低温重合させる。苛性カリはアルキレンオキシドに対し、3～20wt.%使用し、重合温度は、20～70℃の低温が使用される。この方法では、(b)の方法よりもかなり分子量の大きい重合体得られ、続いて式(5)の有機ハロゲン化合物と反応させれば容易に末端をオレフィン

エーテル基とする事ができる。式(5)の有機ハロゲン化合物と反応させる前に塩化メチレン等の如き、1分子中にハロゲンを2個以上含む有機ハロゲン化合物と反応させれば更に高分子量物を得ることが出来る。

なお、上記に於て、1分子中に2個以上のハロゲンを有する多官能性有機ハロゲン化合物を用いて、分子量を増大されたポリエーテルは、その主鎖中に該多官能性ハロゲン原子を除去した残基を含んでいる。即ち、 $-R^{III}-O-$ を構成単位として、化学的に結合したポリエーテル(i)が単独で主鎖を構成してもよく、又、2個以上のポリエーテル(i)が他の有機基により結合されていても良い。いずれの場合も $-R^{III}-O-$ を構成単位とするポリエーテル(i)の存在を本質とする。

式(5)で示される有機ハロゲン化合物においてYは、塩素、臭素、ヨウ素から選ばれるハロゲン基である。 R^{II} は式 $-R'-$ 又は、 $-R'-O-R''-$ (R' および R'' は前述)で示される2個の

有機基であるが、 R' 、 R'' としてはアルキレン基、シクロアルキレン基、アリレン基、アラルキレン基が好ましい。更に R'' は式 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{R}''-\text{O}-\text{CH}_2-$ (R'' は炭素数1~10の炭化水素基、又はエーテル結合を含む炭素数1~10の有機基から選ばれる基)および $-\text{R}'-\text{O}-\text{CH}_2-$ より選ばれる2個の基が特に好ましい。具体的に有機ハロゲン化合物を例示すると、アリルクロライド、アリルブロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(ブロモメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ブテニル(クロロメチル)エーテル、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼンなどが挙げられる。安価でかつ容易に反応することからアリルクロライドが特に好ましい。

式(3)に示される水素化珪素化合物において、

塩化水素による刺激臭や腐蝕に問題がある場合は、ヒドロシリル化反応後更にハロゲン官能基を他の加水分解性官能基に変換すれば好ましいポリマーが得られる。変換しうる加水分解性官能基としては、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基およびメトカプト基などが挙げられる。ハロゲン官能基をこれら加水分解性官能基に変換する方法としては種々の方法が挙げられる。例えば、アルコキシ基に変換する方法としては、①メタノール、エタノール、2-メトキシエタノールおよびフェノールなどの如きアルコール類およびフェノール類、②アルコール類およびフェノール類のナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルコキシド類；③オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチルなどの如きオルトギ酸エステル類；④エチレンオキシド、プロピレンオキシド、アリルグリシジルエーテルなどの如きエポキシ化合物類、などをハロゲン官能基と反応させる方法が具体的に挙げられる。特

R' はアルキル基およびアリール基より選ばれた1個の炭化水素基である。水素化珪素化合物を具体的に例示するとトリクロルシラン、メチルジクロルシラン、ジメチルクロルシランおよびフェニルジクロルシランの如きハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシランおよびフェニルジメトキシシランの如きアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシランおよびフェニルジアセトキシシランの如きアシロキシシラン類；ビス(ジメチルケトキシメート)メチルシランおよびビス(シクロヘキシルケトキシメート)メチルシランの如き、ケトキシメートシラン類などが挙げられる。特にハロゲン化シラン類、アルコキシシラン類が好ましい。

ハロゲン化シラン類を反応させる事により、得られるハロゲン化珪素末端重合体は空気中に暴露されると水分により加水分解を受けて塩化水素を発生しながら常温にて速やかに硬化する。

に①と③を組み合わせたアルコール類およびフェノール類とオルトギ酸エステル類とからなる反応系、①と④を組み合わせたアルコール類およびフェノール類とエポキシ化合物類とからなる反応系を使用すれば容易に反応を行なう事ができ好ましい結果が得られる。同様に酢酸およびプロピオン酸の如きカルボン酸類；N、N-ジメチルヒドロキシルアミン、N、N-ジエチルヒドロキシルアミンの如きヒドロキシルアミン類；N、N-ジメチルアミン、N、N-ジエチルアミン、ピロリジンの如き1級および2級アミン類；アセトアミド、ホルムアミドの如き窒素原子上に少なくとも1個の水素原子を有する酸アミド類；アセトキシム、メチルエチルケトキシムの如きケトキシム類；n-オクタールカブタン、1-ブチルメルカブタンの如きメチルカブタン類とオルトギ酸エステル類又は、エポキシ化合物類とを組合わせた反応系を使用すれば、それぞれアシルオキシ基、アミノオキシ基、アミド基、酸アミド基、ケトキシメート

基、およびメルカプト基に一部分変換される事ができ、他の部分は、オルトギ酸エステル又はエポキシ化合物から誘導されるアルコキシド基に変換させる事ができる。上述した如くハロゲン官能基の場合にだけ、他の加水分解性官能基に変換するだけでなく、種々の加水分解性官能基を別の加水分解^性官能基に変換し使用する事も可能である。

本発明に使用する珪素末端ポリエーテルは、大気中に暴露されると水分の作用により、3次的に網状組織を形成し、ゴム状弾性を有する固体へと硬化する。硬化速度は大気温度、相対湿度、および加水分解性基の種類により変化するので、使用するにあたっては、特に加水分解性基の種類を充分考慮する必要がある。加水分解性基 X としては、既に述べたように種々のものが使用されるが、特にアルコキシ基が好ましい。アルコキシ基の中でもメトキシ基が更に好ましい。又、本発明の珪素末端ポリエーテルは実際に使用する時まで水と接触しないような無

水の状態下に保存した方が好ましい結果が得られる。

本発明の組成物を硬化させるにあたっては、シラノール縮合触媒を使用してもしなくてもよい。縮合触媒を使用する場合は、アルキルチタン酸塩；有機珪素チタン酸塩；オクチル酸錫、ジブチル錫ラウレートおよびジブチル錫マレエート、ジブチル錫フタレート、などの如きカルボン酸の金属塩；ジブチルアミン-2-エチルヘキソエートなどの如きアミン塩；ならびに他の酸性触媒および塩基性触媒など公知のシラノール縮合触媒が有効に使用される。これら縮合触媒の量は、珪素末端ポリエーテルに対し0~10重量%で使用するのが好ましい。加水分解性基 X として、アルコキシ基が使用される場合には、この重合体のみでは硬化速度が遅いので縮合触媒を使用する事が好ましい。この場合、縮合触媒としては、錫のカルボン酸塩が特に好ましい。

本発明の珪素末端ポリエーテルは、種々の充

填剤を混入する事により変性しうる。充填剤としては、フュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックの如き補強性充填剤；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ペントナイト、有機ペントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華およびシラスパルーン、などの如き充填剤；石棉、ガラス繊維およびフィラメントの如き繊維状充填剤が使用できる。

これら充填剤で強度の高い硬化組成物を得たい場合には、主にフュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレー、および活性亜鉛華などから選ばれる充填剤を珪素末端ポリエーテル100重量部に対し、1~100重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。又、低強度で伸びが大である硬化組成物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、

タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、およびシラスパルーンなどから選ばれる充填剤を珪素末端ポリエーテル100重量部に対し5~200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。もちろんこれら充填剤は1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

(以下余白)

本発明において、可塑剤を充填剤と併用して使用すると硬化物の伸びを大きく出来たり、多量の充填剤を混入出来たりするのでより有効である。該可塑剤としては、一般によく使用されているものである。例えばジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレートなどの如き、フタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチルなどの如き、脂肪族2塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステルなどの如きグリコールエステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチルなどの如き、脂肪族エステル類；リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニルなどの如きリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジルなどの如きエポキシ可塑剤類；塩素化パラフィンなどの可塑剤が単独又は2種類以上の混合物の形で任意に使用出来る。可塑剤量は、珪素末端ポリエーテル100

2液の弾性シーラントとして特に有用であり、建築物、船舶、自動車、道路などの密封剤として使用しうる。更に、単独あるいはプライマーの助けをかりてガラス、磁器、木材、金属、樹脂成型物などの如き広範囲の基質に密着しうるので、種々のタイプの密封組成物および接層組成物としても使用可能である。更に、又食品包装材料、注型ゴム材料、型取り用材料としても有用である。

以下具体的に実施例を挙げて述べる。

実施例1

分子量2,000を有するポリオキシプロピレングリコール(PPG)200gを1ℓの三口フラスコに取り、攪拌下にカリウム金属0.22molを加え80℃、1hr反応を行なつた後、塩化メチル0.05molを加え、60℃、1hr反応させ、更に続いて、塩化アリルを0.12mol加えて、40℃、1hr反応させると、両末端にアリルエーテル基を有する分子量4090ポリプロピレンオキンドが得ら

重量部に対し、0~100重量部の範囲で使用すると好ましい結果が得られる。

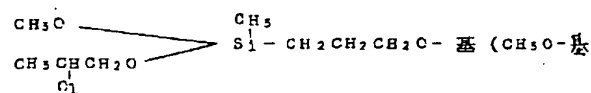
本発明における配合組成物では充填剤、可塑剤、縮合触媒が主に使用されるが、フェノール樹脂およびエポキシ樹脂などの如き接着付与剤、顔料、老化防止剤、紫外線吸収剤などの如き添加剤も任意に使用される事も包含される。

本発明における組成物においては、1液組成物および2液組成物のいずれも可能である。2液組成物として使用する場合には、例えば珪素末端ポリエーテル、充填剤、および可塑剤から成る成分と充填剤、可塑剤および縮合触媒からなる成分とにわけ、使用直前に両成分を混合し使用すれば良好な結果が得られる。1液組成物として使用する場合には、珪素末端ポリエーテル、充填剤、可塑剤および縮合触媒を充分脱水乾燥してから水分非存在下で混合し、カートリッジなどに保存しておけば保存安定性良好な1液組成物としても使用可能である。

本発明において得られる組成物は1液および

れる。該方法により得られる精製ポリプロピレンオキンド409gを攪拌機付反応器にとり、窒素気流下にて、メチルジクロルシラン25.3g、塩化白金酸のイソプロパノールテトラヒドロフラン溶液17ml(塩化白金酸0.01g、イソプロパノール0.1mlを含む)を加え、90℃、3hr反応させると末端シリルエーテルを基として、 $\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix} \text{Si} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}- \end{matrix}$ 基を有する重合体が得られる。

続いて、反応器の温度を-40℃に下げ、メタノールを30mol%含むメタノール-プロピレンオキンド溶液40gを加え5hr反応させる。減圧下で揮発成分を除去すると、末端シリルエーテル基として、大部分



と $\begin{matrix} \text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{O}- \end{matrix}$ 基がほぼ等mol量存在)を有する分子量4400の重合体が得られる。該重合体100重量部に対し、ブチルベンジルフタレ

ート 1.5 重量部、酸化チタン 2.0 重量部、脂肪酸処理炭酸カルシウム 4.0 重量部、カーボンブラック 1.0 重量部、老化防止剤 1 重量部、ジブチル錫マレエート 2 重量部を加え、3 本ペイントロールでよく混合した配合物をポリエチレンフィルムの上に注入すれば、空气中常温にて 12 時間でタックフリーとなつた。14 日後約 2 mm の厚さを有する硬化物のシートが得られるが、該シートの諸性質は硬度 32、引張強度 8 kg/cm²、伸び 180% であつた。

実施例 2

窒素置換された 1 l の攪拌機付耐圧反応容器に純度 85% の苛性カリ 0.95 g (純 KOH 0.9 g、H₂O 0.05 g を含む) を取り、続いて 1,2-プロパンジオール 1.64 g を加える。更にプロピレンオキシド 4.64 g を加えた後、100℃ に昇温して、15 時間反応させると転化率 100% で平均分子量 3,000 の重合体溶液が得られる。該溶液に 11.6 g のカリウム金属を加え 80℃、1 hr 攪拌下で

炭含量 4.0%) 2.0 重量部、酸化チタン 2.0 重量部、リグニン質処理炭酸カルシウム 4.5 重量部、カーボンブラック 5 重量部、無水ケイ酸 3 重量部、老化防止剤 1 重量部、ジブチル錫マレエート 2 重量部を加え、3 本ペイントロールでよく混合した配合物をポリエチレンフィルムの上に注入すれば空气中常温にて 10 hr でタックフリーとなつた。14 日後、約 2 mm の厚さを有する硬化物のシートが得られるが、該シートの諸性質は、硬度 26、引張強度 10.6 kg/cm²、伸び 310% であつた。

実施例 3~7

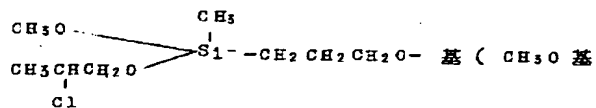
窒素置換された 1.5 l の攪拌機付耐圧反応容器に純度 99% の脱水粉碎された苛性カリ 39.7 g (KOH 39.3 g 含む) を取り、続いてプロピレンオキシド 174 g、開始剤として分子量 200 のポリエチレングリコール 4 g、溶媒として n-ヘキサン 90 ml を加えて、40℃ にて 4 時間反応させる。続いて 40℃ に内温を保持させながらプロピレンオキシド 407

特開昭 52-73998 (7)

反応させた後、塩化メチレン 6.6 g を加え、70℃、3 hr 反応させ、続いて塩化アリル 12 g を加えて 40℃、2 hr 反応させれば分子量 6050 の末端にアリルエーテル基を有する重合体を得られる。

実施例 1 において分子量 4090 の重合体 409 g を使用するかわりに上述の方法で得られる分子量 6050 の重合体 605 g を使用する以外は全く同じ反応条件でメチルシクロルシランによるヒドロシリル化反応および CH₃OH-プロピレンオキシド系によるアルコール化反応を

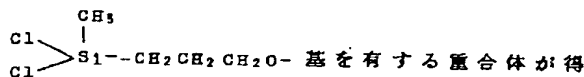
行なうと、末端シリルエーテル基として



と CH₃CHCH₂O-基がほぼ等 mol 量存在) を有する分子量 6300 の重合体₄が得られる。該重合体 100 重量部に対し塩素化パラフィン (塩

g と n-ヘキサン 210 ml を混合した溶液を 12 時間かけて滴下させながら反応させると転化率 100% で平均分子量 5,000 の重合体を含む溶液が得られる。該重合体溶液に、0.044 mol の塩化メチレンを加え、60℃、2 時間反応させ更に続いて塩化アリル 0.15 mol を加えて 40℃、3 時間反応させると、平均分子量 8,020 末端にアリルエーテル基を有する重合体を得られる。

該重合体 802 g を窒素置換された反応容器に取り、窒素気流下にてメチルシクロルシラン 25.3 g、塩化白金酸のイソプロパノール-テトラヒドロフラン溶液 17 ml (塩化白金酸 0.01 g、イソプロパノール 0.1 ml を含む) を加え、90℃、3 hr 反応させると末端シリルエーテル基として、



得られる。反応器の温度を 40℃ に下げメタノ-

ルを30mol%含む CH_3OH -プロピレンオキシド溶液120gを加えて3hr反応させ、続いて減圧下に揮発成分を除去すると末端シリルエーテル基として大部分が $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

基を有する平均分子量8,200の重合体が得られる。該重合体に種々の充填剤および可塑剤などを加え、3本ペイントロールでよく混合したものをポリエチレンフィルムの上に注入して常温14日間硬化させて得た約2mmの厚さを有する硬化物シートの諸性質は表1に示す通りである。

表1

実施例	配 合 組 成 (重量部)	硬化物の性質		
		硬 度	引張強度 (kg/cm ²)	伸び (%)
3	40%塩素化パラフライン25、酸化チタン20、カーボンブラック75、リグニン質処理炭酸カルシウム40	22	11	380
4	アチルベンジルフタレート25、クレー50、酸化チタン20 重質炭酸カルシウム30	26	14	260
5	アチルベンジルフタレート40、脂肪族処理炭酸カルシウム30、 軽質炭酸カルシウム40、タルク30、有機ペントナイト5	23	12	440
6	カーボンブラック ISAP 35	48	86	480
7	含水ケイ酸(トクシムンQU)35	55	78	360

① {重合体100重量部、ジブチル亜マレエート2重量部、老化防止剤1重量部が既に混合されている。}

5. 前記以外の発明者

住所 神戸市垂水区塩屋滝ケ平96の1

氏名 フカ サワ ユキ オ
深 沢 幸 雄

住所 神戸市垂水区上高丸1丁目6

氏名 カワクボ フミ オ
川久保 文 夫

住所 神戸市兵庫区吉田町1丁目2番70号

氏名 タカ マツ オサム
高 松 修

住所 神戸市東灘区住吉町赤塚山1871の74

氏名 ヨネ サワ カズ ヤ
米 沢 和 弥

手 続 補 正 書 (自発)

昭和52年3月11日

特許庁長官 片 山 石 郎 殿

適

1. 事件の表示

昭和50年特許願第150955号

2. 発明の名称

室温硬化性組成物

3. 補正をする者

事件との関係：特許出願人

大阪市北区東船場3丁目3番地

(094) 株式会社 東洋炭素工業株式会社

代表取締役 岡 田 孝 一

4. 補正の対象

明細書の全文

5. 補正の内容

- (1) 明細書第14頁15行目…「 n -オクチルメルカプタン」を「 n -オクチルメルカブタン」に補正する。

(2) 明細書第15頁15行目・・・「種類と」を「種類を」
に補正する。

(3) 別紙のとおり、明細書の全文をタイプ印書して提出しま
す。なお、内容は前記(1)及び(2)の他には変更ありません。

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 50 年特許願第 150955 号 (特開昭
52-73998 号 昭和52年6月2/日
発行公開特許公報 52-740 号掲載) につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。

Int. Cl.	識別 記号	庁内整理番号
C08G 65/32		6911 4J
1/ C08L 71/02		6911 4J
C08G 77/04		7019 4J

手続補正書 (自発)

昭和 56 年 7 月 16 日

特許庁長官 島 田 春 樹 殿

1. 事件の表示 昭和 50 年特許願第 150955 号
2. 発明の名称 室温硬化性組成物
3. 補正をする者

事件との関係：特許出願人

特許法第17条の2の規定により表示変更
昭和53年2月1日より変更

大阪市北区中之島 5 丁目 2 番 4 号

(094) 鐘淵化学工業株式会社

代表取締役 高 田 敏 敬

4. 補正の対象

明細書の特許請求範囲及び発明の詳細な説明の欄。

5. 補正の内容

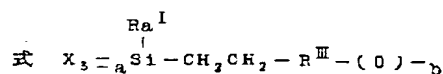
(1) 明細書中「特許請求の範囲」を別紙のとおり補正。

(2) 明細書第 4 項 1 款目

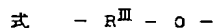
「式-R^I-、又は-R^I-O-R^{II}-」を「式-R'-
又はR'-O-R'-」に補正。

(別 紙)。

特許請求の範囲



(ここで R^I はアルキル基およびアリール基より選ばれる炭素数 1~12 の 1 価の炭化水素基；R^{II} は式、-R'-、又は R'-O-R'-
-(式中 R^I、R^{II} は炭素数 1~20 の 2 価の炭化水素基) で示される 2 価の有機基から選ばれる基；X はハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基およびメルカプト基より選ばれる基；a は 0、1 又は 2 の整数、b は 0 又は 1 の整数である) で示されるシリルエーテル基を少なくとも 1 つの末端に有し、主鎖が本質的に



(ここで、R^{III} は炭素数が 2~4 である 2 価のアルキレン基) で示される化学的に結合された繰り返し単位を含み、分子量が 500~1500。

000 である新規なポリエーテルを有効成分として含有する室温硬化性組成物。